Über die Einwirkung

von

p-Nitrobenzoylchlorid

auf

Methylacetessigester und auf Oxalessigester.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hans Deckert

aus Würzburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Von der Fakultät angenommen den 11. November 1904.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *W. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt und im März 1901 abgeschlossen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **W. Wislicenus**

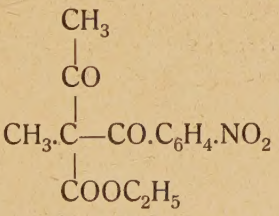
für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

I. Über die Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Methylacetessigester.

Der Zweck der Versuche war, den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf das Ergebnis der Synthese kennen zu lernen. Methylacetessigester wurde gewählt, weil man bei diesem Körper sicher ist, dass nur ein Säurerest eintritt.

In der Kälte und in ätherischer Suspension entsteht in diesem Falle der Ester des C-p-Nitrobenzoylacetylpropionsäureesters



während bei Gegenwart von Wasser keine Synthese eintritt. Neben p-Nitrobenzoesäure wurde merkwürdiger Weise auch deren Ester erhalten, der seine Äthylgruppe dem Methylacetessigester entzogen haben muss.

Parallelversuche wurden auch mit dem Methylester durchgeführt.

II. Über die Einführung von Säureresten in den Oxalessigester.

Es ist bekannt, dass sich die sogenannten Acetessigestersynthesen nicht mit gleicher Leichtigkeit auf den Oxalessigester übertragen lassen. So gibt die Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumoxalessigester nur geringe Mengen von C-Methyl-oxalessigester [1])

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.CONa \\ \| \\ COOC_2H_5.CH \end{array} + JCH_3 = \begin{array}{l} COOC_2H_5.CO \\ | \\ COOC_2H_5.CH.CH_3 \end{array} + NaJ.$$

Ebenso ist die Einführung einer zweiten Methylgruppe auf demselben Wege schwer durchführbar und gibt nur geringe Mengen des Dimethyloxalessigesters [2])

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.CO \\ | \\ COOC_2H_5.C(CH_3)_2. \end{array}$$

Leichter erfolgt die Einwirkung von Jodäthyl auf Silberoxalessigester. Hierbei tritt aber die Äthylgruppe an den Sauerstoff und es bildet sich „Äthoxyfumarsäureester“ [3])

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.C.O.C_2H_5 \\ \| \\ C.COOC_2H_5. \end{array}$$

---

[1]) W. Wislicenus und E. Arnold, Ann. **246**, 336 [1888].
[2]) W. Wislicenus und M. Kiesewetter, Ber. **31**, 194 [1898].
[3]) Nef, Ann. **276**, 226 [1893].

Mit Säurechloriden setzt sich Natriumoxalessigester rasch und ziemlich vollständig um, und man erhält ein Gemenge des C- und des O-acylderivates, von letzterem etwa doppelt soviel als von ersterem[1])

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.CO \\ | \\ COOC_2H_5.CH.CO.CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} COOC_2H_5.C—O.CO.CH_3 \\ \| \\ HC.COOC_2H_5. \end{array}$$

Es erschien nun von Interesse, den Unterschied von Natrium- und Silber-oxalessigester auch gegenüber Säurechloriden kennen zu lernen.

Um leichter zu behandelnde, krystallisierende Produkte zu erhalten, wurde p-Nitrobenzoylchlorid gewählt.

Es hat sich hiebei folgendes ergeben.

Lässt man in ätherischer Lösung p-Nitrobenzoylchlorid auf den Natriumoxalessigester einwirken, so erhält man im Wesentlichen das am Kohlenstoff acylierte Produkt, den C-p-Nitrobenzoyloxalessigester

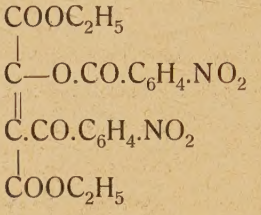
$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CO.C_6H_4NO_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

welcher in gelblichen Blättchen krystallisiert und durch seinen Schmelzpunkt (81—82°), durch seine Alkalilöslichkeit, durch seine hellrote Eisenchloridreaktion und durch eine bei 215—217° schmelzende hellblaue Kupferverbindung gut charakterisiert ist. Durch

[1]) Nef, Ann. **276**, 217 [1893].

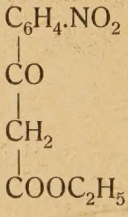
kochenden Alkohol lässt er sich in Oxalester und p-Nitrobenzoylessigester spalten.

Neben diesem einfachen Reaktionsprodukt entstehen unter gewissen Umständen auch zwei Di-substitutionsprodukte. (Schmelzpunkt 110—111° und 142—142,5°)



welch' beide vielleicht geometrisch isomer sind; durch Brom geht das niedriger schmelzende in den andern Körper über.

Ausserdem findet man häufig ein Spaltungsprodukt des p-Nitrobenzoyloxalessigesters, den p-Nitrobenzoylessigester:

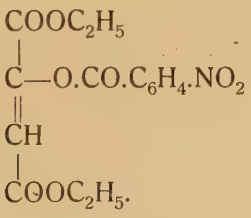


und zwar besonders dann, wenn bei der Aufarbeitung Wasser zu den Reaktionsprodukten hinzugekommen war. Der Ester unterscheidet sich durch seinen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (74—75°) und besonders durch seine viel dunkler rote Eisenchloridreaktion leicht vom p-Nitrobenzoyloxalessigester. Die Kupferverbindung ist hellgrün und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 230°.

Sind alle die genannten Produkte zusammen vorhanden, so bilden sie ein schwer trennbares Gemisch von zäh-öliger Beschaffenheit, aus dem die einzelnen Bestandteile nur langsam und unvollständig nach einander auskrystallisieren.

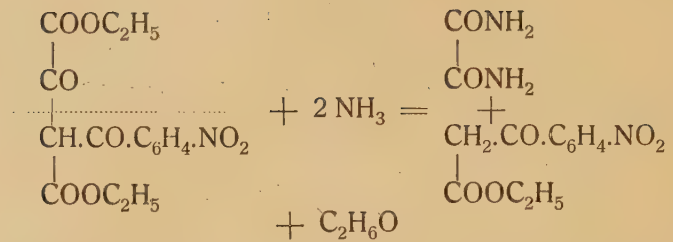
Bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Silberoxalessigester oder auf Oxalessigester bei Gegenwart von Pyridin ergaben sich nur geringe Mengen der am Kohlenstoff acylierten Produkte, dagegen im Wesentlichen ein völlig neutrales, nicht zum Krystallisieren zu bringendes Öl ohne Eisenchloridreaktion aber isomer mit dem ersterwähnten p-Nitrobenzoyloxalessigester. Es kann daher kein Zweifel sein, dass hier das am Sauerstoff substituierte Derivat vorliegt, also der

O-p-Nitrobenzoyloxalessigester

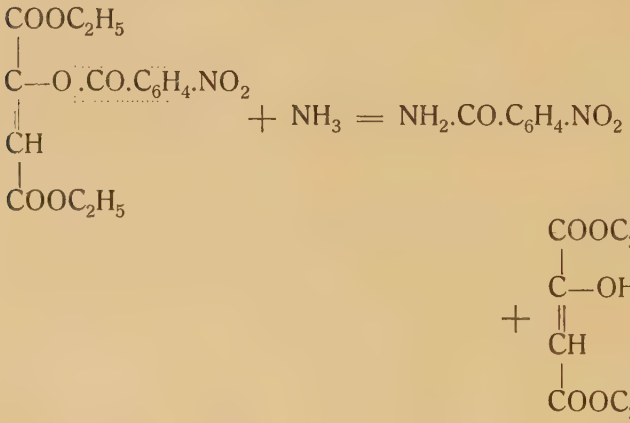


Die beiden isomeren p-Nitrobenzoyloxalessigester lassen sich leicht spalten, sie unterscheiden sich aber auch hierbei wesentlich von einander.

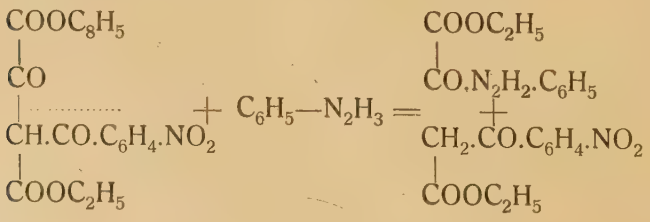
Durch Ammoniak wird das C-Derivat in Oxamid und p-Nitrobenzoylessigester zerlegt:



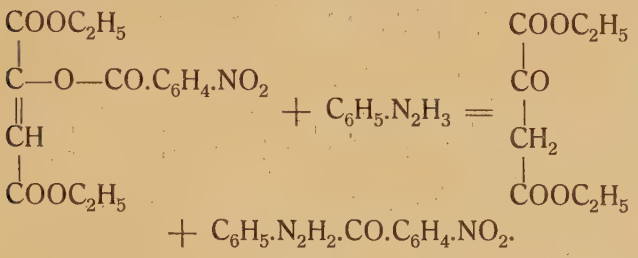
das O-Derivat liefert aber p-Nitrobenzoesäureamid neben harzigen Produkten, in denen man Umsetzungsprodukte des Oxalessigesters vermuten darf.



Ähnlich verläuft die Einwirkung von Phenylhydrazin: Das C-Derivat gibt p-Nitrobenzoylessigester und Oxalestermonophenylhydrazid nach folgender Gleichung:



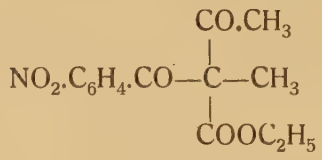
während der ölige O-Körper in p-Nitrobenzoylphenylhydrazid (in einer gelben und einer roten Modifikation) und in schmierige, Eisenchloridreaktion gebende Substanzen (Oxalessigester?) zerfällt:



Experimenteller Teil.

I a. Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummethylacetessigsäureäthylester.

I. Synthese des p-Nitrobenzoylacetpropionsäureesters



Zu einer absolut-ätherischen Lösung von 15 gr Methylacetessigsäureäthylester (1 Mol. = 14,4 gr) wurden 2,3 gr Natrium (= 1 At. Na.) in Drahtform gegeben. Nachdem die Bildung der Natriumverbindung vollendet war, wurde das Reaktionsprodukt in Eis gekühlt und sodann eine ebenfalls gekühlte, absolut-ätherische Lösung von 18,6 gr p-Nitrobenzoylchlorid hinzugefügt; das Ganze wurde unter Innehaltung niederer Temperatur ca. 1 Stunde kräftig geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen.

Aus der ätherischen Lösung hatte sich nun ein Niederschlag von Natriumsalzen abgeschieden, von

welchem abfiltriert wurde. Das ätherische Filtrat hinterliess beim Verdunsten ca. 15 gr eines gelblichen, aus absolutem Alkohol derbkörnig krystallisierenden Körpers, dessen Schmelzpunkt bei 83° lag und dessen Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0,1187 gr Substanz gaben 5,3 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C und 752 mm Barometerstand.

II. 1,0566 gr Substanz gaben 46,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C und 744 mm Barometerstand.

III. 0,4691 gr Substanz gaben 0,2164 gr H_2O

IV. 0,109 gr Substanz gaben 0,2300 gr CO_2 und 0,0501 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_6N$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 57,33 %	—	—	—	57,50
H = 5,12 %	—	—	5,12	5,10
N = 4,78 %	4,94	4,97	—	—

Der Körper war also der erwartete p-Nitrobenzoylmethylacetessigester

$$C_7H_{11}O_3Na + Cl.CO.C_6H_4.NO_2 = NaCl + C_{14}H_{15}O_6N.$$

Der bei der Reaktion entstandene Niederschlag bestand nicht aus reinem Chlornatrium, denn er hinterliess beim Verbrennen alkalisch reagierende Asche; er wurde in Wasser aufgenommen, worin er sich bis auf eine geringe Trübung löste, die Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der entstandene Niederschlag ausgeäthert und der Äther nach der Trennung von der wässerigen Schicht durch trockene Filter filtriert und der Verdunstung unterworfen. Es hinterblieb durch ihren Schmelzpunkt von

236—238° charakterisierte p-Nitrobenzoesäure, und zwar ca. 3 gr, nebst einer geringen Menge eines öligen Körpers.

Die Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid war demnach nicht glatt verlaufen. Erhalten wurden 51% der theoretischen Menge an p-Nitrobenzoylacetpropionsäureester.

II. Versuch. 10 gr Methylacetessigsäureäthylester wurden in verdünnter, überschüssiger, wässeriger Natronlauge gelöst, und diese Lösung unter Eiskühlung mit einer ätherischen Lösung von 12,8 gr p-Nitrobenzoylchlorid zwei Stunden kräftig geschüttelt. An der Berührungsfläche der Ätherschicht mit der wässerigen Lösung hatten sich 0,3 gr eines festen Körpers abgeschieden, von welchem abfiltriert wurde; sodann wurde die wässerige Schicht von der ätherischen mittelst Scheidetrichters getrennt, letztere filtriert und der Äther verdunstet. Der Rückstand wog 6 gr und krystallisierte aus Alkohol in strohgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 57°. Seine Analyse ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol folgende Resultate:

I. 0,143 gr Substanz gaben 9,3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C und 750 mm Barometerstand.

II. 0,2739 gr Substanz gaben 17,5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C und 760 mm Barometerstand.

III. 0,107 gr Substanz gaben 0,219 gr CO_2 und 0,0466 gr H_2O.

IV. 0,142 gr Substanz gaben 0,2856 gr CO_2 und 0,0610 gr H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_4N$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 55,38 %	—	—	55,82	54,85
H = 4,62 %	—	—	4,84	4,78
N = 7,18 %	7,30	7,37	—	—

Der Körper ist also p-Nitrobenzoesäureäthylester, auf welchen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften stimmen.

Die alkalisch-wässerige Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunstung des Äthers hinterblieben 6 gr eines festen Rückstandes, der in der Hauptsache aus p-Nitrobenzoesäure bestand.

Die Reaktion war also nicht in normaler Weise verlaufen. Offenbar war durch Natronlauge der Methylacetessigester zerstört worden. Merkwürdig bleibt hierbei die reichliche Bildung von p-Nitrobenzoesäureäthylester.[1])

Zur Wiederholung der beschriebenen Versuche bezog ich von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, „Methylacetessigäther". Dieses Präparat erwies sich jedoch durch die Ergebnisse der damit angestellten Versuche als zum grösseren Teil aus „Methylacetessigsäuremethylester" bestehend, was auch Kahlbaum auf diesbezügliche Anfrage hin zugibt und mit sekundären Umlagerungen durch das Jodmethyl begründet,

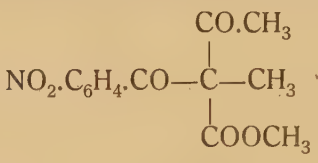
---

[1]) p-Nitrobenzoylchlorid gibt mit Natronlauge und 1 Molekül Alkohol in der in obigem Versuch beschriebenen Weise geschüttelt keinen p-Nitrobenzoesäureester, sondern es bildet sich Natrium-p-nitrobenzoat bei Anwendung überschüssiger Natronlauge, und, wenn man nur ein Molekül NaOH anwendet, entsteht p-Nitrobenzoesäure.

auf deren Eintritt und Verlauf *K. Kraut*[1]) bereits vor Jahren aufmerksam machte.

I b. Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummethylacetessigsäuremethylester.

I. p-Nitrobenzoylacetylpropionsäuremethylester.



Zu 15 gr in der siebenfachen Menge absoluten Äthers gelösten Methylacetessigsäuremethylesters wurden 2,3 gr feinen Natriumdrahtes gegeben, zu einem Brei gelöst, und dieser sodann mit Eis gekühlt. Hierauf wurde eine ebenfalls in Eis gekühlte, absolut-ätherische Lösung von 18,6 gr p-Nitrobenzoylchlorid hinzugefügt und das Ganze unter öfterem kräftigen Umschütteln ca. 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen, schliesslich aber die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden des Äthers erwärmt. Hierauf wurde das Ungelöste von der ätherischen Lösung abgesaugt und letztere verdunsten lassen. Der Verdunstungsrückstand war mit geringen Mengen eines Öles vermischt und wog im Ganzen 7 Gramm; er wurde durch Streichen auf Ton und Decken mit Äther von dem Öl befreit und zeigte dann nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol

[1]) Ann. **177**, 272.

den konstanten Schmelzpunkt von 110° C. Der von der ätherischen Lösung abfiltrierte, äther-unlösliche bezw. -schwerlösliche Teil wog 26,5 gr und wurde durch Waschen mit Wasser von beigemengtem Natriumsalz befreit. Es blieben noch 20 gr eines nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ebenfalls den Schmelzpunkt 110° zeigenden Körpers zurück, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0,4234 gr Substanz gaben 19,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° C und 746 mm Barometerstand.

II. 0,2876 gr Substanz gaben 12,8 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C und 749 mm Barometerstand.

III. 0,2226 gr Substanz gaben 0,4568 gr CO_2 und 0,0954 gr H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_6N$:	Gefunden:		
	I	II	III
C = 55,91 %	—	—	55,96
H = 4,66 %	—	—	4,76
N = 5,02 %	5,34	5,04	—

Der Körper ist also p-Nitrobenzoylmethylacetessigsäuremethylester d. i. p-Nitrobenzoylacetylpropionsäuremethylester und wurde in einer Rohausbeute von ca. 93 % der Theorie erhalten.

Der wässerige Auszug des ätherunlöslichen Teiles wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb nicht ganz 1 gr p-Nitrobenzoesäure.

Vorstehender Versuch wurde mit einigen Abänderungen in der folgenden Weise wiederholt:

12 gr feste, trockene Natriumverbindung des Methylacetessigsäuremethylesters wurden in ätherischer

Suspension unter Eiskühlung mit einer ätherischen Lösung von 10,7 gr p-Nitrobenzoylchlorid vermischt und das Gemisch unter Einhaltung niederer, + 5° nicht übersteigender Temperatur während drei Stunden in der Maschine geschüttelt, sodann ca. 17 Stunden in der Kälte stehen gelassen und hierauf nochmals eine halbe Stunde geschüttelt.

Die Ausbeute an p-Nitrobenzoylacetpropionsäuremethylester betrug 15,5 gr, das sind 90 1/2 % der Theorie, weist also keinen erheblichen Unterschied gegen den ersten Versuch auf; ebenso verhielt es sich auch mit den übrigen Resultaten dieses Versuchs.

Der p-Nitrobenzoylacetylpropionsäuremethylester vom Schmelzpunkt 110° (unkorrigiert) krystallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen, welche keine Eisenchloridreaktion geben. Sie scheinen unzersetzt zu destillieren und sind in heissem Wasser sehr schwer, in Äther schwer, in kalter Sodalösung nicht, dagegen in heissem Benzol sehr leicht löslich.

II. Versuch. 10 gr Methylacetessigsäuremethylester wurden in verdünnter überschüssiger Natronlauge gelöst und diese Lösung bei Zimmertemperatur mit einer alkoholfreien ätherischen Lösung von 13 gr p-Nitrobenzoylchlorid ca. 2 Stunden geschüttelt, dann über Nacht in der Kälte stehen gelassen, und am nächsten Morgen nochmals eine halbe Stunde geschüttelt. Nun wurde das Reaktionsgemisch, das sich durch geringe Ausscheidung getrübt hatte, durch Filtration geklärt und die ätherische Schicht von der wässerigen abgehoben. Der Verdunstungsrückstand der ersteren wog 11,8 gr, liess sich durch Umkrystal-

lisieren aus Alkohol nicht auf einen scharfen bezw. konstanten Schmelzpunkt bringen, und war in Ligroin nur teilweise löslich. Der grössere, ligroinunlösliche Teil erwies sich durch seinen Schmelzpunkt etc. als p-Nitrobenzoesäure. Aus dem heissen Ligroinauszug wurden ungefähr $2^1/_2$ gr eines Körpers erhalten, der aus diesem Lösungsmittel in glänzenden, gelben Blättchen krystallisierte und den Schmelzpunkt 96° C. zeigte; seine Analyse erwies ihn als p-Nitrobenzoesäuremethylester, für welchen Körper auch seine übrigen Eigenschaften stimmen.

I. 0,536 gr Substanz gaben 35,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 757 mm Barometerstand.

II. 0,2754 gr Substanz gaben 0,5387 gr CO_2 und 0,121 gr H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_4N$:		Gefunden:	
C =	53,15 %	—	53,35
H =	3,87 %	—	4,00
N =	7,73 %	7,74	7,74

Die alkalisch-wässerige Schicht lieferte durch Ansäuern und Ausäthern nur noch etwas p-Nitrobenzoesäure.

Es wurden nun unter teilweise abgeänderten Bedingungen mehrfache Wiederholungen obigen Versuches vorgenommen. So wurde einmal eine wässerige Lösung von 1 Molekül der vorher rein und trocken hergestellten Natriumverbindung des Methylacetessigsäuremethylesters angewandt, dann in einem anderen Versuch die Natronlauge in der einem Molekül entsprechenden Menge als Normallauge zugefügt, und schliesslich in einem ferneren Versuch das Natrium-

hydroxyd durch drei Moleküle Soda in verdünnter wässeriger Lösung ersetzt. In keinem Falle jedoch konnte der erwartete isomere p-Nitrobenzoylmethylacetessigester erhalten werden, sondern immer nur p-Nitrobenzoesäure und deren Methylester.

Spaltung des p-Nitrobenzoylacetylpropionsäuremethylesters vom Schmelzpunkt 110° mit wässerigem Ammoniak.

Nach *Claisen*[1]) spaltet sich der Benzoylacetessigester durch Ammoniak in Benzoylessigester und essigsaures Ammoniak. Man kann in dieser Reaktion den Beweis dafür erblicken, dass der Benzoylacetessigester die Benzoylgruppe an den Kohlenstoff gebunden enthält. Zur Spaltung des p-Nitrobenzoylacetpropionsäuremethylesters wurde in nachstehender Weise verfahren.

5 gr des genannten Körpers wurden in 15 ccm 10%igem wässerigen Ammoniak aufgenommen und 10 Minuten im Wasserbade auf 35—40° erwärmt. Das Reaktionsprodukt enthielt einen festen Körper, der abfiltriert wurde; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte er den Schmelzpunkt 196—197° und wurde nun analysiert.

I. 0,1642 gr Substanz gaben 24,6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C. und 747 mm Barometerstand.

II. 0,225 gr Substanz gaben 0,4166 gr CO_2 und 0,0754 gr H_2O.

---

[1]) Ann. **291**, 70.

Berechnet für $C_7H_6O_3N_2$:	Gefunden:
C = 50,60 %	50,49
H = 3,61 %	3,73
N = 16,87 %	16,84

Der Körper ist also p-Nitrobenzoesäureamid, worauf auch Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften stimmen.

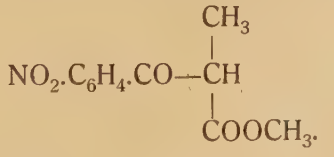
Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde nun ausgeäthert, der Äther durch Waschen mit Wasser von Ammoniak möglichst befreit und dann verdunsten lassen. Es blieben knapp 1 gr schwach gelb gefärbte Blättchen zurück, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 73—75° zeigten, und rote Eisenchloridreaktion gaben. Die Analyse derselben ergab:

I. 0,1514 gr Substanz gaben 7,7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 750 mm Barometerstand.

II. 0,093 gr Substanz gaben 0,190 gr CO_2 und 0,041 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$:	Gefunden:
C = 55,70 %	55,72
H = 4,64 %	4,89
N = 5,90 %	5,80

Die Zusammensetzung dieses Körpers stimmt also auf den p-Nitrobenzoyl-α-propionsäuremethylester



Ein Versuch, ob der p-Nitrobenzoylmethylacetessigsäuremethylester etwa in Folge einer doppelten Bindung im Molekül, [die dadurch, dass die p-Nitrobenzoylgruppe am Sauerstoff sitzen könnte, in Frage käme,] im Stande ist, Brom zu addieren, fiel negativ aus, indem die Bromfärbung nicht sofort, sondern erst nach dem Stehen über Nacht verschwand und während dieser Zeit Bromwasserstoffdämpfe auftraten. Der Versuch war in Chloroformlösung ausgeführt worden und es hatte sich dabei p-Nitrobenzoesäure ausgeschieden. Das Chloroform hinterliess nach dem Filtrieren und Verdunsten als Rückstand ein Öl von heftigem, zu Tränen reizendem Geruch, welches nicht weiter untersucht wurde.

Aus der Ammoniakspaltung, wie auch aus obigem Versuch geht also hervor, dass die Nitrobenzoylgruppe an den Kohlenstoff getreten war.

II. Oxalessigester und p-Nitrobenzoylchlorid.

1. Synthese des p-Nitrobenzoyloxalessigesters.

6 gr trockener Natriumoxalessigsäureäthylester[1]) wurden in absolutem Äther suspendiert, hierzu 5,3 gr in absolutem Äther gelöstes p-Nitrobenzoylchlorid unter Eiskühlung gegeben, 2 Stunden geschüttelt und noch $3\,^1/_2$ Stunden in der Kälte stehen gelassen. Dann wurde die ätherische Lösung von dem Ungelösten abfiltriert. Dieselbe hinterliess nach dem Verdunsten 4,6 gr Rückstand, welcher aus gelben Krystallblättchen,

[1]) Die Natriumverbindung des Oxalessigesters wurde nach den Angaben von W. Wislicenus aus Natriumäthylat, Oxalester und Essigester in ätherischer Suspension dargestellt.

gemengt mit etwas dickflüssigem Öl, bestand. Erstere erwiesen sich nach der Reinigung durch Umkrystallisation aus heissem Benzol als p-Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 236°. Der in dem Äther ungelöst gebliebene Teil wurde zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser ausgewaschen und der Rest in einer etwas grösseren Menge Äther aufgenommen.

Diese ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers 4,9 gr eines blassgelben Körpers, der bei 81—83° schmolz und in alkoholischer Lösung hellrote Eisenchloridreaktion gab. Er war in verdünnter Sodalösung beim Erwärmen mit gelber Farbe löslich und löste sich auch leicht in heissem Benzol und in Eisessig, schwerer dagegen in heissem Ligroin. Umkrystallisiert wurde er aus absolutem Alkohol, wodurch gelbe, rautenförmige Blättchen vom Schmelzpunkt 82° erhalten wurden, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0,276 gr Substanz gaben 10,0 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 752 mm Barometerstand.

0,222 gr Substanz gaben 0,435 gr CO_2 und 0,092 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_8N$:	Gefunden:
C = 53,41%	53,43
H = 4,45%	4,60
N = 4,15%	4,14.

Der Körper war also der erwartete p-Nitrobenzoyloxalessigsäurediäthylester:

$$C_8H_{11}O_5Na + Cl.OC.C_6H_4.NO_2 = NaCl + C_{15}H_{15}O_8N.$$

Die Ausbeute an demselben betrug ungefähr die Hälfte der theoretischen.

Eine Reihe von Wiederholungen dieses Versuches zwecks Neudarstellung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters lieferte ähnliche, aber in Bezug auf die Ausbeute an diesem mehr oder weniger wechselnde Resultate. Einer dieser Versuche wurde in etwas anderer Weise folgendermassen durchgeführt:

1 At. = 2,3 gr Natrium wurden in Form feinen Drahtes in ca. 300 gr absoluten Äther gegeben und 19,5 gr frisch dargestellten Oxalessigesters [1 Mol. = 18,8 gr] zugefügt. Nach achtstündigem Stehen unter häufigem Umschütteln, bis alles Natrium verschwunden und die Natriumverbindung des Oxalessigesters als schleimige Masse im Äther suspendiert war, wurde eine absolut-ätherische Lösung von 18,6 gr p-Nitrobenzoylchlorid zugegeben und bei Zimmertemperatur während zweier Tage unter häufigem, kräftigem Umschütteln stehen gelassen, wobei die ungelöste Natriumverbindung allmählich eine bläulichgraue Farbe annahm. Die ätherische Lösung wurde nun von dem Ungelösten abfiltriert und der Äther zum grössten Teil abdestilliert.

Die auf dem Filter zurückgebliebene Natriumverbindung wurde mit Wasser und Äther geschüttelt. Nach anfangs klarer Auflösung schieden sich bald 3 gr eines weissen Körpers ab, und die wässerige Schicht nahm eine tiefblaue Farbe an. Nun wurde von dem ausgeschiedenen Körper abfiltriert. Derselbe schmolz bei 185—187, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol aber scharf bei 188°. Seine Analyse ergab:

0,222 gr Substanz gaben 17,7 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C. und 742 mm Barometerstand.

0,168 gr Substanz gaben 0,326 gr CO_2 und 0,040 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_7N_2$:	Gefunden:
C = 53,16 %	52,92
H = 2,53 %	2,65
N = 8,86 %	8,77

Der Körper war also p-Nitrobenzoesäureanhydrid, worauf auch seine Eigenschaften stimmen. Vom Filtrat desselben wurde die Ätherschicht abgehoben und mit der ursprünglichen Ätherlösung vereinigt.

Die tief-blauviolette wässerige Lösung wurde, da sie sich beim Abdampfen einer kleinen Probe entfärbte, der Verdunstung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure unterworfen; aber auch hierdurch konnte der blaufärbende Körper nicht isoliert werden, denn die Farbe ging nach einigen Tagen in ein schmutziges Grün über und zuletzt wurde die Lösung fast ganz farblos. Während dieser Zeit schieden sich aus derselben noch 1,1 gr zum Teil feiner, verfilzter, zum Teil grösserer Nädelchen ab, welche zwar etwas unvollständig aber doch der Hauptmenge nach bei 74—76° schmolzen und tiefrote Eisenchloridreaktion gaben. Sie waren also nach diesen Eigenschaften p-Nitrobenzoylessigester,[1]) und die Salzmasse hatte demnach neben Natriumchlorid noch Natrium-p-Nitrobenzoyloxalessigester enthalten, welcher sich in Oxalsäure und p-Nitrobenzoylessigester zersetzte.

Die vereinigten Ätherlösungen gaben nach mehrstündigem Stehen eine 1. Krystallfraktion von 9 gr

---

[1]) s. a. Ber. 35, 931.

reinem p - Nitrobenzoyloxalessigester (= 26 % der Theorie) vom Schmelzpunkt 82—83° und mit hellroter Eisenchloridreaktion. Nach völligem Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieb ein mit ausgeschiedenen Krystallmassen gemengtes Öl, welch letzteres von ersteren durch Absaugen getrennt wurde und dann 13,5 gr wog; es war von dicker, honigartiger Konsistenz, von gelber Farbe, und gab intensiv rote Eisenchloridreaktion. Die auf dem Filter gesammelten Kryställchen wogen 1,1 gr und hatten einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 135 und 145°. Sie wurden durch Umkrystallisieren aus der 12—15 fachen Menge absolutem Alkohol gereinigt. Beim Abkühlen desselben krystallisierten ca. 35—40 % in sehr feinen, büschelig gruppierten Nädelchen wieder heraus, deren Schmelzpunkt jetzt bei 141—142,5° lag. Letztere wurden nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei sie sich als in diesem Lösungsmittel ziemlich schwer löslich erwiesen; sie schmolzen dann scharf bei 142—142,5° und veränderten ihren Schmelzpunkt auch bei nochmals wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr. Unter dem Mikroskop zeigten sie folgende Form:

Ihre Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,221 gr Substanz gaben 11,3 ccm feuchten Stickstoff bei 21,5° C und 753 mm Barometerstand.

II. 0,1578 gr Substanz gaben 8,3 ccm feuchten Stickstoff bei 18,5° C und 752 mm Barometerstand.

III. 0,2290 gr Substanz gaben 0,451 gr CO_2 und 0,075 gr H_2O.

IV. 0,144 gr Substanz gaben 0,2844 gr CO_2 und 0,0504 gr H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_{11}N_2$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 54,32 %	—	—	53,71	53,86
H = 3,70 %	—	—	3,56	3,89
N = 5,76 %	5,75	5,99	—	—

Der Körper ist also ein Di-p-Nitrobenzoyl-Oxalessigester. Von demselben wurde ein Kohlenoxydabspaltungsversuch ausgeführt. Die Gasentwicklung begann bei 220—225° und die Temperatur wurde am Schluss bis 250° gesteigert.

Aus 0,0982 gr Substanz wurden 4,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd (mit blauer Flamme brennbar) bei 22,5° und 753 mm Barometerstand erhalten.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_{11}N_2$:	Gefunden:
5,76 % CO-Abspaltg.	6,1 % CO.

Nach eintägigem Stehen hatten sich aus dem Öle wieder 3 gr eines gelben, sehr unscharf zwischen 140° und 160° schmelzenden Körpergemenges abgeschieden und nach einigen weiteren Tagen waren wieder 1,7 gr eines fast farblosen, nach dem Decken mit Äther auf Thon sehr unscharf und unvollständig zwischen 80° und 90° schmelzenden Körpers herauskrystallisiert. Dieser wurde zweimal aus ziemlich viel heissem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann scharf und konstant bei 110—111°. Seine Analyse ergab:

0,194 gr Substanz gaben 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C und 749 mm Barometerhöhe.

0,2502 gr Substanz gaben 0,497 gr CO_2 und 0,085 gr H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_{11}N_2$:	Gefunden:
C = 54,32 %	54,18
H = 3,70 %	3,78
N = 5,76 %	5,81.

Ein Kohlenoxydabspaltungsversuch durch Erhitzen der Substanz in einer CO_2-Atmosphäre im Ölbad und Auffangen des entbundenen Gases über Kalilauge zeigte, dass bei ca. 200—205° Gasbläschen auftraten, bis zu deren Verschwinden die Temperatur auf 210° erhalten wurde; hierauf wurde noch langsam bis 225° weiter erhitzt.

0,0953 gr Substanz gaben bei 21° C und 751 mm Barometerstand 4,3 ccm Kohlenoxyd.

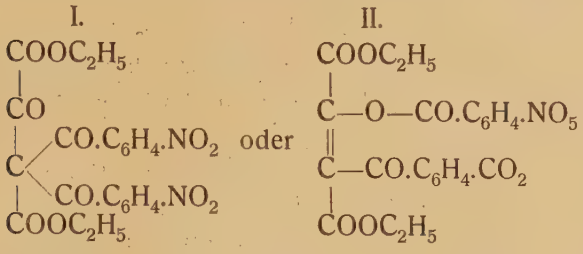
Berechnet für $C_{22}H_{19}O_{11}N_2$:	Gefunden:
5,76 % CO-Abspaltung	5,07 % CO.

Die beiden Körper vom Schmelzpunkt 142—142,5° und von 110—111° haben also dieselbe Zusammensetzung.

Di-p-nitrobenzoyl-Oxalessigester.

Der bei 110—111° schmelzende Körper stellt im analysenreinen Zustand büschelig gruppierte, feine Nädelchen dar, die keine Eisenchloridreaktion gaben. Unter dem Polarisationsmikroskop erfolgte die Auslöschung in einem Winkel von 69° bezw. 20° zur Längsrichtung der Axe der Nädelchen.

Die Zusammensetzung der beiden Isomeren lässt sie als Di-p-nitrobenzoyl-Oxalessigester



erscheinen. Ob die Isomerie durch diese beiden Formeln ausgedrückt wird, muss vorläufig unentschieden bleiben. Man könnte auch an geometrisch-isomere der zweiten Formel denken, zumal eine Verknüpfung von vier Carbonylgruppen, mit einem Kohlenstoffatom, wie sie Formel I zeigt, bekanntlich höchst unwahrscheinlich ist.

Der Übersichtlichkeit halber seien die Ergebnisse des vorstehend beschriebenen Versuches im Folgenden nochmals kurz zusammengefasst.

Es wurden erhalten:

1. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte zuerst reiner p-Nitrobenzoyloxalessigester

in einer Ausbeute von ca. 45% des angewandten Oxalessigesters.

2. Das Filtrat hiervon gab nach völligem Verdunsten des Äthers in Vacuo 70% mit ausgeschiedenen Krystallen gemengten Öles.

3. Die durch Absaugen von dem Öle getrennten Krystalle (Ausbeute ca. $5\frac{1}{2}\%$) vom Schmelzpunkt 135—145° waren Di-p-nitrobenzoyl-Oxalessigester (vom Schmelzpunkt 142—142,5°).

4. Weitere 15% Erstarrungsprodukt aus dem Öl; dieselben schmolzen sehr unscharf zwischen 140° und 160°.

5. Nach einigen Tagen wieder 9% Erstarrungsprodukt aus dem Öl, welches nach dem Decken mit Äther unscharf zwischen 80° und 90° schmolz, dessen Schmelzpunkt aber nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol konstant und scharf wurde, wobei er sich auf 110—111° erhöhte, und das den zweiten Di-p-nitrobenzoyl-Oxalessigester darstellte.

6. Beim Schütteln des äther-unlöslichen Teiles mit Wasser und Äther zwischen den beiden Schichten 16% von dem angewandten p-Nitrobenzoylchlorid eines fast weissen Körpers vom Rohschmelzpunkt 185—187°, von welchem abfiltriert wurde; Schmelzpunkt nach der Reinigung: 188°. Es ist p-Nitrobenzoesäureanhydrid, welches sich nach *Thiele*[1]) ausserordentlich leicht aus dem Chlorid direkt bildet.

7. Aus der neutralen, wässerigen, blaugefärbten Lösung schieden sich nach einiger Zeit $5\frac{1}{2}\%$ vom angewandten Oxalessigester feine, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 74—76° ab; sie gaben in alkoholischer Lösung tief-rote Eisenchloridreaktion und waren p-Nitrobenzoylessigester.

Mehrfache Wiederholungen obiger Versuche zwecks Herstellung einer etwas grösseren Menge des p-Nitro-

[1]) Ann. **314**, 305 Anmerk.

benzoyloxalessigesters lieferten keine wesentlich anderen Resultate. Nur ist zu bemerken, dass hierbei die Beobachtung gemacht wurde, dass der p-Nitrobenzoyloxalessigester bei der Reinigung besonders durch Umkrystallisieren aus Alkohol sehr leicht zerfällt, weshalb dieses Verhalten näher untersucht wurde.

Säurespaltung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters durch Alkohol.

2 gr p-Nitrobenzoyloxalessigester wurden in 8 ccm heissem absoluten Alkohol gelöst; bei raschem Abkühlen krystallisierten 1,6 gr wieder aus. Der Schmelzpunkt, der ursprünglich bei 82° lag, war eine Idee (auf 81,5°) heruntergegangen. Die Krystallform waren die schon erwähnten rhombenförmigen Blättchen:

$\sphericalangle\ \alpha = 59^0$

Im polarisierten Licht halbiert die Auslöschungsrichtung ungefähr den $\sphericalangle\ \alpha$.

Im alkoholischen Filtrat schieden sich nach dem Einengen feine lange Nadeln neben wenigen rhombischen Blättchen ab.

Nun wurden 2 gr p-Nitrobenzoyloxalessigester mit 10 ccm absolutem Alkohol $4\,^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierten 1 gr gelbe Nadeln aus, welche bei 71—73° schmolzen und tief dunkelrote Eisenchloridreaktion mit etwas violetter Nuance gaben. Dieselben wurden nochmals aus möglichst wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei feine, hellgelbe Nädelchen erhalten wurden, die bei 70—70,5°

schmolzen und dieselbe dunkelrote Eisenchloridreaktion gaben; sie wurden analysiert:

0,224 gr Substanz gaben 11,8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C und 748 mm Barometerstand.

0,192 gr Substanz gaben 0,3916 gr CO_2 und 0,075 gr H_2O.

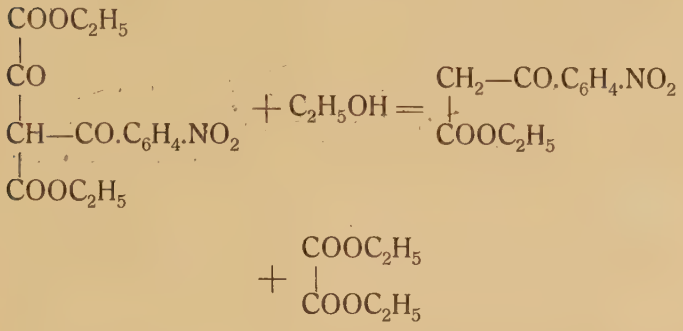
Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$:	Gefunden:
C = 55,69 %	55,62
H = 4,64 %	4,35
N = 5,90 %	5,87

Dieser Körper ist also der p-Nitrobenzoylessigester, dessen Schmelzpunkt allerdings noch nicht völlig erreicht war.

Die erste Mutterlauge wurde nun eingeengt, bis der Alkohol grösstenteils verjagt war und dann von den noch ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert. Die letzteren schmolzen bei 92—93°, welcher Schmelzpunkt aber bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 74° herabsank. Auch dieser Körper ist der p-Nitrobenzoylessigester.

Das Filtrat wurde destilliert, wobei die Hauptmenge ungefähr bei dem Siedepunkt des Oxaläthers überging, nämlich bei 182—186°. Das Destillat wurde nochmals destilliert, und hierbei 0,44 gr neuen Destillats erhalten, welche zur weiteren Identifizierung mit 0,65 gr reinem Phenylhydrazin im Ölbad auf 110° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten entstand ein orangegelber Krystallkuchen, der mit Alkohol ausgekocht wurde und dann 0,72 gr wog. (Theoretisch entstehen 0,80 gr). Dieser, noch etwas gelblich gefärbte Körper erweicht bei 260° um dann bei 265° zu

schmelzen. Bei dieser Temperatur trat aber auch schon deutlich Zersetzung ein. Der Körper krystallisiert aus Oxaläther in blättrigen Krystallen von demselben Schmelzpunkt; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violettrot gefärbt. Es ist demnach Oxalsäurediphenylhydrazid. Alkohol bewirkt also eine Spaltung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters:



Es wurden nun 2 gr p-Nitrobenzoyloxalessigester in 2,5 ccm Benzol gelöst und diese Lösung am Rückflusskühler drei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten und längeren Stehen krystallisierten einige Dezigramme wieder unverändert aus. Der Rest wurde durch Ligroinzusatz zum Krystallisieren gebracht. Eine Veränderung des Körpers wurde hierdurch nicht hervorgerufen. Nur die letzte Mutterlauge lieferte nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels 0,07 gr feine Nädelchen, die bei 75° schmolzen.

Erhitzen des Körpers vom Schmelzpunkt 82° mit etwa der gleichen Menge Benzol während 5 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° (Wasser-

dampfschiessofen) brachte keine Veränderung desselben zustande.

Kupferverbindung des p-Nitrobenzoyloxalessigesters.

1 gr p-Nitrobenzoyloxalessigester vom Schmelzpunkt 82° wurde in kaltem Alkohol gelöst und allmählich eine gesättigte Lösung von 0,3 gr Kupferacetat in Wasser hinzugefügt. Auf Zusatz einiger weiterer Wassertropfen fiel 1 gr eines grünblauen Salzes aus. Dasselbe war sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in siedendem Oxalester.

1 gr der Kupferverbindung wurde aus 4 gr Oxalester umkrystallisiert, wodurch ein Krystallbrei hellblauer, mikroskopischer Nädelchen erhalten wurde, die nach dem Absaugen und Waschen mit Äther bei 215—217° schmolzen. Sie wurden analysiert.

0,380 gr Substanz gaben 0,042 gr CuO.

Berechnet für $Cu(C_{15}H_{14}O_8N)_2$:	Gefunden:
Cu = 8,57 %	8,81

Wurde zum Umkrystallisieren obiger Kupferverbindung eine grössere Menge heissen Oxaläthers angewandt, so wurde eine mehr grün gefärbte, (jedenfalls basische) Verbindung erhalten, die nicht unzersetzt schmolz, sondern sich oberhalb 140° erst hellgrün, dann bei ca. 200° braun färbte, und bei 250° unter Schwarzfärbung zusammensinterte.

Eine

Kupferverbindung des p-Nitrobenzoylessigesters

wurde auf analoge Weise wie beim p-Nitrobenzoyloxalessigester hergestellt und in fast quantitativer

Ausbeute erhalten. Dieselbe war von hellgrüner Farbe und noch schwerer löslich in allen Lösungsmitteln als die des p-Nitrobenzoyloxalessigesters. Sie schmolz bei 245—250° unter beginnender Zersetzung. Braunfärbung trat schon oberhalb 230° ein.

0,535 gr Substanz gab 0,076 gr CuO.

Berechnet für Cu $(C_{11}H_{10}O_5N)_2$:	Gefunden:
Cu = 11,77 %	11,33

Durch Zersetzen der Kupferverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern wurde der unveränderte p-Nitrobenzoylessigester vom Schmelzpunkt 74—76° wieder erhalten.

Die bei einigen der Versuche mit Natriumoxalessigester und p-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen öligen Produkte wurden durch Filtration über der Saugpumpe vollständig geklärt, sodann vereinigt und mit verdünnter Natronlauge und Äther geschüttelt, bis die Eisenchloridreaktion der ätherischen Lösung verschwunden war. Zur Erreichung dieses Zieles war öftere Erneuerung der Natronlauge und stärkere Konzentration derselben nötig.

Ein gelbroter Körper, der sich zwischen den beiden Schichten während des Schüttelns abgeschieden hatte, wurde durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern als eine Natriumverbindung des p-Nitrobenzoylessigesters gekennzeichnet.

Von den beiden ursprünglichen Schichten wurde die Ätherschicht abgehoben und verdunsten lassen. Sie hinterliess eine grössere Menge eines dicken Öles neben wenig nicht ganz reinem Di-p-Nitrobenzoyl-

oxalessigester vom Schmelzpunkt 142°. Das Öl liess sich auch bei starkem Vakuum nicht unzersetzt destillieren.

Die alkalisch-wässerige Schicht lieferte nach dem Ansäuern und Ausäthern $7\,^1/_2$ gr durch schmierige Abscheidungen verunreinigte p-Nitrobenzoesäure.

Acylierung des Oxalessigesters nach Schotten-Baumann's Methode.

6 gr Natriumoxalessigester wurden in Wasser gelöst und unter Eiskühlung 4 Stunden lang mit einer ätherischen Lösung von 5,3 gr p-Nitrobenzoylchlorid kräftig geschüttelt. Durch öfteren Zusatz einiger Tropfen Natronlauge wurde bewirkt, dass immer schwach alkalische Reaktion vorhanden blieb. Die geringe Ausscheidung, welche sich im Verlaufe der Einwirkung gebildet hatte, wurde abfiltriert; es waren 0,25 gr eines hellgelb gefärbten Körpers vom Schmelzpunkt 188—190°, der in Alkohol und Benzol sehr schwer-, in Ligroin unlöslich war und beim Umkrystallisieren aus Eisessig in p-Nitrobenzoesäure überging.

Die ätherische Lösung wurde nun von der alkalisch-wässerigen Schicht abgehoben. Nach der Verdunstung des Äthers hinterblieben aus ihr 3,1 gr einer dicken gelben Flüssigkeit von honigartigem Aussehen, welche Eisenchloridreaktion gab.

Die alkalisch-wässerige Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert, und lieferte hierdurch $3\,^1{}_2$ gr p-Nitrobenzoesäure.

Bei einer der Wiederholungen dieses Versuches wurde in mehreren kleineren Portionen isoliert gearbeitet und es wurden erst die Endprodukte vereinigt.

Das Ergebnis dieses Versuches war nur insofern ein etwas anderes, als aus der alkalisch-wässerigen Schicht nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und dem Ausäthern aus insgesamt 12 gr angewandtem Oxalessigester 10 gr einer Substanz erhalten wurden, die zum Teil in Ligroin löslich war, während etwa $^2/_3$ davon aus in Ligroin unlöslicher p-Nitrobenzoesäure bestanden. Der Ligroinauszug lieferte einen Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren bei 74° schmolz und sich durch die Analyse als p-Nitrobenzoylessigester erwies.

0,301 gr Substanz gaben 15,3 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C und 753 mm Barometerstand.

0,2247 gr Substanz gaben 0,457 gr CO_2 und 0,100 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$:	Gefunden:
C = 55,70 %	55,46
H = 4,64 %	4,94
N = 5,90 %	5,84.

Die Ausbeute an dem öligen Körper aus der ursprünglichen Ätherlösung war relativ etwas geringer als bei dem ersten Versuch und betrug ca. 7 g. Der Körper vom Schmelzpunkt 188—190° fiel nur in einer Menge von 0,1 gr aus.

Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Silberoxalessigester.

16 gr der trockenen Silberverbindung des Oxalessigesters wurden in absolutem Äther suspendiert und

mit einer absolut-ätherischen Lösung von 10 gr p-Nitrobenzoylchlorid während 8 Stunden mittelst Maschine geschüttelt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die ätherische Lösung von dem ungelösten abgesaugt und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten lassen. Es blieben als Rückstand 13 gr eines öligen Körpers, der intensivrote Eisenchloridreaktion gab und ganz die Eigenschaften der bereits früher erhaltenen Öle aufwies. Im Anfang schieden sich beim Stehen mehrmals aber immer nur wenig Krystalle von p-Nitrobenzoesäure ab. Der ätherunlösliche Teil des Reaktionsproduktes lieferte beim Auskochen mit Alkohol ca. $4^1/_2$ gr p-Nitrobenzoesäure.

Eine Wiederholung obigen Versuches unter Anwendung von Eiskühlung änderte kaum etwas am Endresultate, nur schienen in dem Ätherunlöslichen auch organische Silberverbindungen, so unter anderm das Silbersalz der p-Nitrobenzoesäure vorhanden zu sein.

10 gr des Öles aus obigen Versuchen wurden in Äther aufgenommen und mit mehrmals erneuter verdünnter Natronlauge solange geschüttelt, bis der Verdunstungsrückstand einer kleinen Probe der Ätherlösung keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Sodann wurde die Ätherlösung abgehoben und zur Verdunstung des Äthers über konzentrierte Schwefelsäure in einen Vakuumexsikkator gestellt.

Der eisenchloridreaktionsfreie, alkali-unlösliche Ätherverdunstungsrückstand war ein strengflüssiges Öl von gelber Farbe, das nicht zum Krystallisieren

gebracht werden konnte. Geringe Abscheidungen von insgesamt weniger als 0,5 gr, die anfangs noch ausfielen, erwiesen sich als das Dinitrobenzoylderivat [vom Smp. 142°] des Oxalessigesters.

Die zum Ausschütteln angewandte Natronlauge lieferte nach dem Ansäuern durch Ausätherung 2 gr unreiner p-Nitrobenzoesäure, die mit etwas Öl von dunkelroter Eisenchloridreaktion verschmiert war.

Der Di-p-nitrobenzoyl-Oxalessigester vom Schmelzpunkt 110—111°, sowie der p-Nitrobenzoyloxalessigester vom Schmelzpunkt 82° wurden bei Anwendung der Silber-Verbindung des Oxalessigesters nicht erhalten.

Das gelbe, neutrale Öl ohne Eisenchloridreaktion liess sich nicht unzersetzt destillieren. In siedendem Ligroin war es etwas löslich und aus dieser Lösung schied es sich beim Erkalten in Form sehr feiner Öltröpfchen wieder ab. Diese setzten sich schliesslich zu Boden und vereinigten sich daselbst wieder durch Zusammenfliessen, worauf die Mutterlauge abgegossen werden konnte. Dieses Verhalten gab einen Weg für die Reinigung des Öls, welche nun durch zweimalige Wiederholung der Behandlung mit siedendem Ligroin erstrebt wurde. Das so erhaltene Produkt wurde nun über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert.

0,2305 gr Substanz gaben 9,1 ccm feuchten Stickstoff bei 26° C und 753 mm Barometerstand.

0,2483 gr Substanz gaben 0,4804 gr CO_2 und 0,0976 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_8N$:	Gefunden:
C = 53,42 %	52,76
H = 4,45 %	4,37
N = 4,15 %	4,33,

Der ölige Körper ist also wohl der dem vom Schmelzpunkt 82° isomere p-Nitrobenzoyloxalessigester, doch gelang es bisher nicht, ihn völlig analysenrein darzustellen.

Benzoylierung des Oxalessigesters mit Hilfe von Pyridin.[1])

6 gr Oxalessigester wurden zu 2,5 gr reinen Pyridins gegeben, wobei schwache, aber merkliche Erwärmung stattfand. Das gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gekühlt und eine ebenfalls gekühlte, gesättigte Lösung von 5,9 gr p-Nitrobenzoylchlorid in absolutem Äther hinzugefügt. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag, der sich rasch hell-rotbräunlich färbte. Unter öfterem, kräftigem Umschütteln wurde die Reaktionsmasse noch $1\,^1/_2$ Stunden in Eiswasser stehen gelassen, und nach ruhigem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde die ätherische Lösung von dem Ungelösten abgesaugt und letzteres mit Äther nachgewaschen. Der Filterrückstand wog 7 gr und die Ätherlösung hinterliess nach dem Verdunsten ebenfalls 7 gr eines zähflüssigen, braungefärbten Öles, das tiefrote Eisenchloridreaktion gab.

---

[1]) s. Claisen, Ann. **291**, 106 und Ann. **297**, 64—65.

Der Filterrückstand wurde durch Waschen mit Wasser, und zwar, da er nur schwer benetzbar war, durch Zusammenreiben mit solchem, von salzsaurem Pyridin möglichst befreit. Das Waschwasser hinterliess nach dem Verdunsten 3 gr eines stark nach Pyridin riechenden Körpers von teilweise schmieriger Beschaffenheit, in welchem sich weisse Krystallnadeln von salzsaurem Pyridin ausgeschieden hatten.

Die 4 gr wasserunlöslichen Rückstandes wurden nun aus Chloroform umkrystallisiert, wodurch hellgelbe Blättchen von sehr unscharfem Schmelzpunkt zwischen 178° und 200° erhalten wurden. Diese wurden aus Benzol umkrystallisiert und schmolzen nun bei 180—185°. Beim Umkrystallisieren einer kleinen Probe aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 187—188°, als aber die ganze Menge aus Eisessig umkrystallisiert wurde, resultierte nur eine unreine p-Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 230—232°. Der Körper gab keine Eisenchloridreaktion; eine von einer kleinen geretteten Menge vom Schmelzpunkt 180° zur ungefähren Orientierung ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0686 gr Substanz gaben 5,3 ccm Stickstoff (feucht) bei 23° C und 742 mm Barometerstand.

0,1718 gr Substanz gaben 0,328 gr CO_2 und 0,0405 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_7N_2$:	Gefunden:
C = 53,16 %	52,07
H = 2,53 %	2,62
N = 8,86 %	8,49.

Der Körper war zwar nicht analysenrein, doch war er kaum etwas anderes als p-Nitrobenzoesäureanhydrid; durch Zusammenschmelzen von Natrium p-nitrobenzoat mit p-Nitrobenzoylchlorid in molekularem Verhältnisse, wobei p-Nitrobenzoesäureanhydrid entstehen soll, resultierte ein Körper, der dieselben Eigenschaften hatte, wie der oben erhaltene, und der nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform den Schmelzpunkt 187—188° zeigte.

Der ölige Verdunstungsrückstand aus der Ätherlösung wurde nun wieder in Äther aufgenommen und nach der früher beschriebenen Methode durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von sauren Bestandteilen befreit. Die Farbe der Ätherlösung ging dadurch in rotbraun über, diese liess sich aber durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure zum grössten Teil wieder entfernen, sodass nach der Verdunstung des Äthers ein nur schwach bräunlich gefärbtes Öl resultierte. Dasselbe gab keine Eisenchloridreaktion, konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, liess sich auch unter stark vermindertem Druck nicht destillieren und zeigte überhaupt dieselben Eigenschaften wie das aus dem Silberoxalessigester erhaltene Öl.

Spaltung des festen C-p-Nitrobenzoyloxalessigesters vom Schmelzpunkt 82° mit wässerigem Ammoniak nach Claisen.

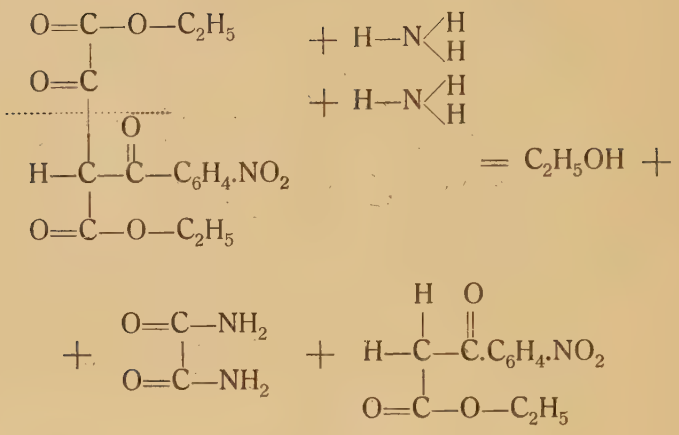
Es wurden 5 gr p-Nitrobenzoyloxalessigester vom Schmelzpunkt 82° in 15 ccm 10%igem, wässrigem Ammoniak aufgenommen und das Reaktions-

gemisch während 10 Minuten im Wasserbad auf 35—40° erwärmt. Hierbei trat unter intensiver Rotgelbfärbung Lösung des Esters bis auf wenige Blättchen ein; nach wenigen Minuten schieden sich sodann feine Kryställchen ab, und nach einstündigem Stehen wurde die Lösung von denselben abfiltriert. Der Niederschlag wog 1,7 gr und wurde mit kaltem Alkohol, worin er nur zum Teil löslich war, ausgezogen. Ungelöst blieben etwas mehr als 0,3 gr eines weissen, in fast allen Lösungsmitteln un- bezw. sehr schwer löslichen Körpers, der nicht schmolz, sondern sublimierte, und sich durch diese Eigenschaften als Oxamid erwies.

Der alkohollösliche Teil des Niederschlags (1,3 gr) schmolz bei 74—76°, gab dunkelrote Eisenchloridreaktion und war also p-Nitrobenzoylessigester.

Durch direktes Ausäthern des ammoniakalischen Filtrats wurde nur eine ganz geringe Menge p-Nitrobenzoylessigester erhalten. Mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder ausgeäthert, wurden aus diesem Filtrat noch 3 gr eines Gemenges von p-Nitrobenzoylessigester mit unverändertem p-Nitrobenzoyloxalessigester ausgezogen.

Die Ergebnisse des obigen Versuches gestatten die Aufstellung folgender Gleichung und damit die Annahme, dass im p-Nitrobenzoyloxalessigester vom Schmelzpunkt 82° die p-Nitrobenzoylgruppe an den Kohlenstoff des Oxalessigesters getreten war.



Einwirkung von Phenylhydrazin auf den festen p-Nitrobenzoyloxalessigester vom Schmelzpunkt 82°.

2 gr dieses Esters wurden in absolutem Äther gelöst und hierzu eine ebensolche Lösung von 1 Mol. = 0,64 gr Phenylhydrazin unter Eiskühlung gegeben. Nachdem das Gemisch über Nacht in Eis gestanden hatte, hatten sich aus der intensiv gelbrot gewordenen Lösung weisse Blättchen ausgeschieden, welche bei 118—120° schmolzen. Sie gaben in alkoholischer Lösung keine Eisenchloridreaktion, dagegen entstand beim Übergiessen derselben mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid eine schön himbeerrote, mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine intensiv rotviolette Färbung.

Durch Verdunstenlassen der ätherischen Lösung wurden insgesamt 1,2 gr dieses Körpers erhalten,

neben ca. 1 gr durch seinen Schmelzpunkt von 74° und seine intensiv rote Eisenchloridreaktion charakterisiertem p-Nitrobenzoylessigester.

Die Trennung der beiden Körper wurde bewirkt durch Umkrystallisation erst aus Xylol und dann aus Benzol. Hierdurch wurde der erstere in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die bei 119° schmolzen und nun analysiert wurden.

0,1657 gr Substanz gaben 19,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C und 748 mm Barometerstand.

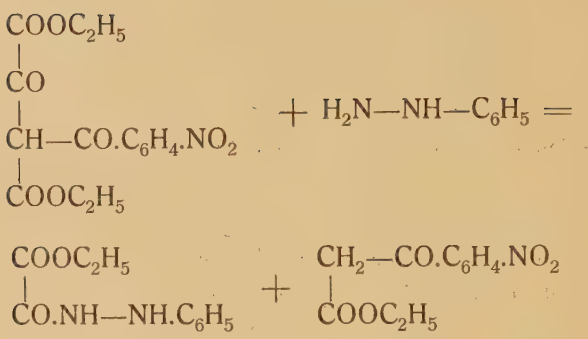
0,1773 gr Substanz gaben 0,375 gr CO_2 und 0,095 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C = 57,70 %	57,69
H = 5,77 %	5,95
N = 13,41 %	13,46.

Der Körper ist also das Phenylhydrazid des Oxalsäuremonoäthylesters.

Die Xylolmutterlauge enthielt neben dem schon erwähnten p-Nitrobenzoylessigester noch eine Substanz, die in Alkohol schwer löslich war und bei ca. 200° unter Braunfärbung schmolz, deren geringe Menge aber zur näheren Charakterisierung nicht ausreichte.

Auch die Ergebnisse dieses Versuches führen zu der Annahme, dass bei dem p-Nitrobenzoyloxalessigester vom Schmelzpunkt 82° die Substitution am Kohlenstoff des Oxalessigesters eingetreten ist. Sie werden durch nachstehende Gleichung veranschaulicht.



Es wurden nun die öligen Produkte aus dem Versuche mit Silberoxalessigester und dem mit Hilfe von Pyridin, nachdem sie durch Schütteln mit Natronlauge von Eisenchloridreaktion gebenden, saueren Bestandteilen befreit waren, ebenfalls je den beiden Spaltungen mit wässerigem Ammoniak und mit Phenylhydrazin unterworfen.

Spaltung des aus der Silberverbindung des Oxalessigesters gewonnenen öligen O-p-Nitrobenzoyloxalessigesters mit wässerigem Ammoniak.

5 gr des genannten Esters wurden mit 15 ccm 10 % igem Ammoniak 15 Minuten auf 40° im Wasserbad erwärmt. Das Öl färbte sich zuerst braun und verschwand dann allmählich in der ammoniakalischen Flüssigkeit, wobei diese sich braunrot färbte und dann einen gelb gefärbten festen Körper abschied. Nach dem Stehen über Nacht wurde dieser abgesaugt; er wog 2,2 gr, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 197°, entwickelte beim Erwärmen mit Natronlauge deutlich Ammoniak, während in dieser

p-nitrobenzoesaures Natron in Lösung gegangen war, und war also auf Grund dieser und seiner übrigen Eigenschaften p-Nitrobenzoesäureamid.

Die ammoniakalisch-wässerige Lösung wurde der Verdunstung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure unterworfen. Es blieben $2\,^1/_2$ gr eines schmierigen braunen Rückstandes, der intensiv rote Eisenchloridreaktion gab. Ein einheitlicher Körper konnte daraus nicht isoliert werden, denn die scheinbar ausgeschiedenen Krystalle verschmierten beim Aufstreichen auf porösen Ton sofort wieder zu einer zähen, harzartigen Masse. In alkoholischer Lösung gab die Schmiere mit wässeriger Kupferacetatlösung eine Fällung von einer schmutzig grüngelb gefärbten Kupferverbindung, die in Alkohol, Benzol, Xylol, Oxaläther etc. sehr schwer löslich war. Letztere schmolz auch nicht, sondern zersetzte sich oberhalb 200°.

Ein auf analoge Weise in alkoholischer Lösung des O-p-Nitrobenzoyloxalessigesters aus dem Silbersalz durch Einleiten von trockenem Ammoniak ausgeführter Spaltungsversuch lieferte dasselbe Resultat.

Ebenso lieferte auch die Spaltung des Öles, das aus Oxalessigester mit Hilfe von Pyridin gewonnen war, mit wässerigem Ammoniak das Amid der p-Nitrobenzoesäure, sowie aus der filtrierten ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern eine braune, harzartige Schmiere.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den öligen O-p-Nitrobenzoyloxalessigester aus der Silberverbindung des Oxalessigesters.

4 gr des öligen O-p-Nitrobenzoyloxalessigesters wurden in gekühlter ätherischer Lösung mit 1 Molekül = 1,3 gr Phenylhydrazin versetzt und die hiedurch intensiv gelb gewordene Lösung während 1 Stunde in Kältemischung stehen gelassen, wobei alsbald gelbe Krystalle sich abzuscheiden begannen. Nach weiterem Stehenlassen über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur war der gelbe Körper teilweise in einen solchen von roter Farbe übergegangen und es wurde die ätherische Lösung von dem Gemenge aus roten und gelben Krystallen abgesaugt; das letztere wog 1,3 gr. Die roten Krystalle schmolzen bei 200—201°, die gelben färbten sich bei verschiedenen Schmelzversuchen auch bei verschiedenen Temperaturen oberhalb 100° (meist zwischen 130 und 140°) orangerot und schmolzen dann nahe bei 200°. Beim Versuch, den gelben Körper von dem roten durch Umkrystallisation zu trennen, zeigte es sich, dass der erstere aus allen angewandten Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Benzol, Xylol, Chloroform etc. in der Form des zweiten, d. h. in orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 200—201° wieder kam, so dass es nicht gelang, den gelben Körper für sich zu erhalten. Der orangerote Körper wurde nun analysiert.

0,2037 gr Substanz gaben 30,9 ccm feuchten Stickstoff bei 30° C und 748 mm Barometerstand.

0,2020 gr Substanz gaben 0,4480 gr CO_2 und 0,078 gr H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:	Gefunden:
C = 60,70 %	60,48
H = 4,28 %	4,30
N = 16,34 %	16,20

Er ist also das Phenylhydrazid der p-Nitrobenzoesäure.

Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung bestand aus 3 gr einer dickflüssigen braunen Schmiere, welche rote Eisenchloridreaktion gab. Alle Versuche, einen einheitlichen Körper daraus zu isolieren, verliefen ergebnislos.

Der ölige p-Nitrobenzoyloxalessigester, der mit Hilfe von Pyridin aus Oxalessigester und p-Nitrobenzoylchlorid gewonnen war, wurde nun ebenfalls mit Phenylhydrazin gespalten, und zwar wurden 3,3 gr Öl in absolut-ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit 2,1 gr = 2 Mol. Phenylhydrazin zusammengebracht und das Ganze über Nacht stehen gelassen. Es wurden 2,2 gr eines gelben Körpers erhalten, der dieselben Eigenschaften zeigte, wie bereits beim vorigen Versuch beschrieben. Auch hier gelang es nicht, den gelben Körper für sich zu erhalten, da er immer zu einem grossen Teil in das rote p-Nitrobenzoesäurephenylhydrazid überging. Beim Auskochen des Gemenges der beiden mit Äther hinterblieb zwar ein gelber Körper, doch war derselbe nicht einheitlich, sondern erwies sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als ein Gemenge verschiedener Krystallformen, nämlich Nadeln, Blättchen und rundlichen, fast undurchsichtigen Aggregaten.

Aus der ätherischen Lösung selbst kamen immer nur wieder rote Nadeln.

Der gelbe Körper war in Petroläther fast unlöslich, in Äther und Chloroform schwer, in Alkohol und Benzol mittelschwer, leichter in Xylol und Eisessig und auch etwas in heissem Wasser löslich, konnte jedoch, wie gesagt, aus allen diesen Lösungsmitteln, auch durch Fällen kalt hergestellter Lösungen in Alkohol oder Benzol etc. durch Petroläther, immer wieder nur in Form roter Nadeln erhalten werden.

Aus der alkoholischen Mutterlauge eines mit einem Gramm des gelben Körpers ausgeführten Krystallisationsversuches war nach völligem Verdunsten des Alkohols eine sehr geringe Menge brauner Schmiere zurückgeblieben.

Ebenso bestand auch der Verdunstungsrückstand der ursprünglichen ätherischen Lösung dieses Versuchs aus ca. 3 gr einer dicken, dunkelbraun gefärbten Schmiere. Letztere wurde im Paraffinbad 2 Stunden auf 100° erhitzt, wobei Alkohol weg ging. Der Rückstand war noch dickflüssiger, konnte aber auch nicht zum Krystallisieren gebracht werden, wie auch eine ziemliche Anzahl weiterer Versuche, aus ihm ein reines einheitliches Produkt zu isolieren, fehlschlugen.

Umlagerung des einen Di-p-nitrobenzoyloxalessigesters in den andern.

Ein Versuch, ob eventuell eines der beiden Di-p-nitrobenzoylsubstitutionsprodukte des Oxalessigesters, Brom addiere, wurde so angestellt, dass zu einer Lösung derselben in Chloroform ein Molekül trockenes Brom hinzugesetzt wurde. Es wurde aber von keinem von beiden Brom addiert, dagegen ging der Di-p-nitrobenzoyloxalessigester vom Schmelzpunkt 110–111°

hierbei quantitativ in das Diprodukt vom Schmelzpunkt 142° über. Chloroform allein brachte diese Umwandlung nicht zustande.

Auch der am Sauerstoff substituierte p-Nitrobenzoyloxalessigester lieferte kein Bromadditionsprodukt, da das Brom erst nach mehrtägigem Stehen des Reaktionsgemisches neben Kali verschwand. Das hierbei gebildete ölige Produkt von stechendem und zu Tränen reizendem Geruch wurde nicht weiter untersucht.

Anhang.

Einige Versuche zur Acylierung von Formanilid ergaben wenig Bemerkenswertes. Sie mögen deshalb hier nur kurz erwähnt werden.

Natriumformanilid und Benzoylchlorid.

1. Versuch in ätherischer Suspension in der Kälte.

14,3 gr Natriumformanilid wurden in Äther suspendiert, die Suspension in Eis gekühlt, 14 gr Benzoylchlorid zugesetzt, das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Kühlung geschüttelt, 3 Stunden in Eis stehen gelassen und schliesslich noch eine halbe Stunde geschüttelt. Es wurden erhalten: a) eine Ätherlösung und b) $11\,^1/_2$ gr in Äther unlösliches Produkt, das abfiltriert wurde.

Die Ätherlösung gab 9,6 gr Verdunstungsrückstand vom unscharfen Schmelzpunkt 130—140°. Er wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 160°. Seine Eigenschaften und eine zur

Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung erwiesen den Körper als Benzanilid.

0,202 gr Substanz gaben 12,5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 760 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$:	Gefunden:
N = 7,01 %	7,11

Das ätherunlösliche Produkt wurde durch Waschen mit Wasser von Natriumsalz befreit. Zurück blieben ca. 6 gr; dieselben wurden mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei wurden kleine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 112° erhalten, deren Analyse folgende Resultate gab:

0,224 gr Substanz gaben 12,3 ccm feuchten Stickstoff, bei 19° C und 760 mm Barometerstand.

0,189 gr Substanz gaben 0,5168 gr CO_2 und 0,0870 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N$:	Gefunden:
C = 74,66 %	74,70
H = 4,90 %	5,11
N = 6,21 %	6,31.

Der Körper war also das von *Wheeler* und *Booltwood*[1]) beschriebene Benzoylformanilid.

2. Versuch nach *Schotten-Baumann*'s Methode.

12,1 gr Formanilid wurden in einer verdünnten wässerigen Lösung von 4 gr Natronhydrat aufgenommen und diese Lösung mit einer solchen von 14 gr Benzoylchlorid in absolutem Äther unter Kühlung 2 Stunden geschüttelt, 3 Stunden stehen gelassen, und dann nochmals 1 Stunde geschüttelt.

---

[1]) Am. Ch. J. **18**, 385, 534.

Zwischen den beiden Schichten hatten sich $2\,^1/_3$ gr weisse Blättchen abgeschieden. Sie wurden abfiltriert, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann bei 160°. Ihre übrigen Eigenschaften sowie das Ergebnis der nachstehenden Stickstoffbestimmung erwiesen sie als Benzanilid.

0,171 gr Substanz gaben 10,5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° uud 760 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$:	Gefunden:
$N = 7{,}01\,\%$	7,09.

Die ätherische Schicht wurde von der wässerigen abgehoben. Sie hinterliess als Verdunstungsrückstand $12\,^1/_2$ gr bräunlich gefärbter Blättchen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160° schmolzen und Benzanilid waren. Die alkoholische Mutterlauge aus dieser Umkrystallisation hinterliess nach völligem Verdunsten wenige Tropfen braunen Öls. Dasselbe wurde unter stark vermindertem Druck destilliert; das Destillat wurde nach dem Erstarren als etwas unverändertes Formanilid vom Schmelzpunkt 46° erkannt.

Aus der wässerigen Schicht konnte durch Ansäuern und Ausäthern nur Benzoesäure erhalten werden, so dass der Versuch, auf diesem Wege das isomere Benzoylformanilid erhalten zu können, als gescheitert betrachtet werden muss.